

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|---|---|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶: D21H 17/72 // 17:17, 17:45, 17:54 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/26318 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. August 1996 (29.08.96) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/00500 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. Februar 1996 (07.02.96) (30) Prioritätsdaten: 195 05 751.1 20. Februar 1995 (20.02.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): Ettl, Roland [DE/DE]; Fritz-Haber-Strasse 3b, D-67454 Haßloch (DE). LORENCAK, Primoz [SK/DE]; Berner Weg 32, D-67069 Ludwigshafen (DE). SCHERR, Günter [DE/DE]; An der Mittageweide 17, D-67065 Ludwigshafen (DE). REUTHER, Wolfgang [DE/DE]; Am Pferchelhang 16, D-69118 Heidelberg (DE). GLAS, Günther [DE/DE]; Auf der Höhe 12, D-67149 Meckenheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE). | (81) Bestimmungsstaaten: CA, FI, JP, MX, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> | |
| (54) Title: AQUEOUS ALKYL DIKETENE DISPERSIONS AND THE USE THEREOF AS GLUE FOR PAPER (54) Bezeichnung: WÄSSRIGE ALKYLDIKETEN-DISPERSIONEN UND IHRE VERWENDUNG ALS LEIMUNGSMITTEL FÜR PAPIER (57) Abstract <p>The invention concerns aqueous alkyl diketene dispersions containing a C₁₄-C₂₂ alkyl diketene and 1-10 wt.% polymer-type protective colloid, and characterised by the fact that they contain as a protective colloid (a) copolymers of (1) N-vinylpyrrolidone and (2) at least one quaternised N-vinyl imidazole or a substituted quaternised N-vinyl imidazole, in a molar ratio of 80:20 - 5:95 and integrated by polymerisation, and have a K value of at least 20 (using the method of H. Fikentscher in 0.5 m aqueous cooking salt solution at a polymer concentration of 0.1 wt.% and a temperature of 25 °C); (b) condensation products obtained by (1) partial amidation of polyethylene imines with monocarboxylic acids and, optionally, (2) condensation of the partially amidated polyethylene imines with at least bifunctional cross-linking agents containing as a functional group a halo-hydrine, glycidyl, aziridine or isocyanate unit or halogen atom to produce cross-linked amidated polyethylene imines with a viscosity of at least 100 mPas in a 20 wt.% aqueous solution at 20 °C; or mixtures of (a) and (b). The invention also concerns the use of aqueous alkyl diketene dispersions as glue in the production of paper, pulp and cardboard and for the water-repellant finishing of cellulose fibres.</p> (57) Zusammenfassung <p>Wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen, die ein C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketen und 1 bis 10 Gew.-% eines polymeren Schutzkolloids enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Schutzkolloid (a) Copolymerisate aus (1) N-Vinylpyrrolidon und (2) mindestens einem quaternierten N-Vinylimidazol oder einem substituierten quaternierten N-Vinylimidazol im Molverhältnis 80 : 20 bis 5 : 95 einpolymerisiert enthalten und einen K-Wert von mindestens 20 (nach H. Fikentscher in 0,5 m wäßriger Kochsalzlösung bei einer Polymerkonzentration von 0,1 Gew.-% und einer Temperatur von 25 °C) haben, (b) Kondensationsprodukte, die durch (1) teilweise Amidierung von Polyethylenimininen mit Monocarbonsäuren und gegebenenfalls (2) Kondensation der teilweise amidierten Polyethylenimine mit mindestens bifunktionellen Vernetzern, die als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Glycidyl-, Aziridin- oder Isocyanat-Einheit oder ein Halogenatom aufweisen, zu vernetzten, amidierten Polyethylenimininen, die in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20 °C eine Viskosität von mindestens 100 mPas haben, oder Mischungen aus (a) und (b) enthalten, und Verwendung der wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen als Masseleimungsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton sowie zur Hydrophobierung von Cellulosefasern.</p> | | |

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AM | Armenien | GB | Vereinigtes Königreich | MX | Mexiko |
| AT | Österreich | GE | Georgien | NE | Niger |
| AU | Australien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BB | Barbados | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BE | Belgien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BF | Burkina Faso | IE | Irland | PL | Polen |
| BG | Bulgarien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BJ | Benin | JP | Japan | RO | Rumänien |
| BR | Brasilien | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| BY | Belarus | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CA | Kanada | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KR | Republik Korea | SG | Singapur |
| CG | Kongo | KZ | Kasachstan | SI | Slowenien |
| CH | Schweiz | LJ | Liechtenstein | SK | Slowakei |
| CI | Côte d'Ivoire | LK | Sri Lanka | SN | Senegal |
| CM | Kamerun | LR | Liberia | SZ | Swasiland |
| CN | China | LK | Litauen | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| EE | Estland | MG | Madagaskar | UG | Uganda |
| ES | Spanien | ML | Mali | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | MN | Mongolei | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MR | Mauretanien | VN | Vietnam |
| GA | Gabon | MW | Malawi | | |

Wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen und ihre Verwendung als Leimungsmittel für Papier

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen, die ein C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketen und 1 bis 10 Gew.-% eines polymeren Schutzkolloids enthalten und die Verwendung der wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen als Masseleimungsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton sowie zur Hydrophobierung von Cellulosefasern.

Alkyldiketene werden in Form wäßriger Dispersionen als Masseleimungsmittel für Papier verwendet. Sie werden in Gegenwart von Emulgatoren oder organischen Verdickungsmitteln in Wasser emulgiert, vgl. US-A 2 627 477 und US-A 3 130 118. Aus der zuletzt genannten Literaturstelle ist die Herstellung von wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen mit kationischer Stärke bekannt. Die darin beschriebenen niedrigkonzentrierten Alkyldiketen-Dispersionen sind für die Anwendung als Leimungsmittel ausreichend lagerstabil, jedoch werden wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen mit Konzentrationen an Fettalkyldiketen von mehr als 12 % relativ rasch fest.

Um wäßrige Dispersionen von Fettalkyldiketen zu stabilisieren, hat man bereits verschiedene Stoffe verwendet. So ist beispielsweise aus der US-A-2 901 371 und der US-A-3 311 532 bekannt, höhere Fettsäuren, ihre Anhydride, Amide, Aldehyde und Säurechloride zu verwenden. Die Konzentrationen an Fettalkyldiketen in den wäßrigen Dispersionen liegt dabei aber immer unter 10 Gew.-%.

Aus der DE-A-2 514 128 sind wäßrige Dispersionen von Ketendimeren bekannt, die 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf Ketendimere, Polyvinylpyrrolidon und/oder Polyvinylcaprolactam enthalten. Sie können außerdem einen Emulgator wie Fettalkoholsulfate oder Salze von Sulfonsäuren, die durch Sulfonierung von ethoxylierten Fettalkoholen erhalten werden oder kationische Emulgatoren enthalten, die beispielsweise durch Umsetzung von Oleylamin mit Ethylenoxid und Quaternierung mit Dimethylsulfat hergestellt werden. Um wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen mit besonders hoher Lagerstabilität herzustellen, wird gemäß den Angaben in dieser Literaturstelle zusätzlich ein inertes Lösemittel wie Toluol oder Cyclohexan bei der Dispergierung der Alkyldiketene verwendet.

2

Gemäß der Lehre der DE-A 3 316 179 erhält man 4 bis 12 %ige wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen, wenn man Alkyldiketene in Gegenwart von kationischer Stärke und einem kationischen Schutzkolloid in Wasser dispergiert, wobei das Schutzkolloid ein wasserlösliches Kondensationsprodukt ist, das durch Pfropfen von Polyamidoaminen mit Ethylenimin und Vernetzen der mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamine mit mindestens difunktionellen Vernetzern erhältlich ist. Um die Stabilität der wäßrigen Dispersion zu erhöhen, müssen wasserlösliche Dicyandiamid-Formaldehyd-Kondensationsprodukte zugefügt werden. Gemäß den Angaben in den Beispielen beträgt die Alkyldiketen-Konzentration in den wäßrigen Dispersionen 6 Gew.-%.

Aus der EP-B-0 341 509 ist eine Leimungsmittelmischung bekannt, die als wesentliche Komponenten ein Alkyldiketen und ein hydrophiles Polymerisat enthält, das durch Polymerisieren mindestens eines hydrophilen Vinylmonomeren in Gegenwart von 0,01 bis 10 Mol-% eines Alkylmercaptans mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen im Molekül erhältlich ist. Gemäß Beispiel 5 wird ein Copolymerisat aus 97 % Acrylamid und 3 % Dimethylaminoethylmethacrylat als hydrophiles Vinylpolymer verwendet.

Aus der EP-B 0 437 764 sind stabilisierte wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen bekannt, die außer einem Alkyldiketen ein Schutzkolloid und einen Ester einer langkettigen Carbonsäure und einen langkettigen Alkohol enthalten. Als Schutzkolloid kommen bevorzugt kationische Stärken in Betracht. Daneben können auch Sorbitanester, Seifen, synthetische Detergentien und Verdickungsmittel wie Polymere von Acrylamid, Vinylpyrrolidon und N-Vinyl-2-methylimidazolin eingesetzt werden.

Aus der WO-A 94/12560 sind Kondensationsprodukte von Polyalkylenpolyaminen bekannt, die erhältlich sind durch

(a) teilweise Amidierung von Polyalkylenpolyaminen mit Monocarbonsäuren und

(b) Kondensation der teilweise amidierten Polyalkylenpolyamine mit mindestens bifunktionellen Vernetzern, die als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Glycidyl-, Aziridin- oder Isocyanat-Einheit oder ein Halogenatom aufweisen,

zu vernetzten Polyalkylenpolyaminen, die in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von mindestens 100 mPas haben.

Die Kondensationsprodukte werden als Entwässerungs-

3

Flockungs- und Retentionsmittel und als Fixiermittel bei der Herstellung von Papier verwendet.

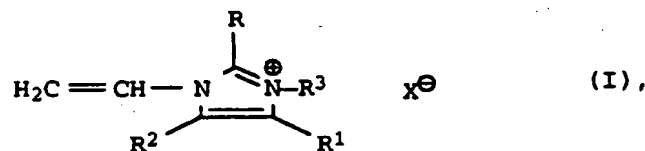
Die Stabilität der oben beschriebenen wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen läßt noch zu wünschen übrig.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen zur Verfügung zu stellen, die über eine gute Lagerstabilität verfügen und die bei der Anwendung als Masseleimungsmittel geleimte Papier ergeben, bei denen die Leimungswirkung unmittelbar nach der Papierherstellung bereits weitgehend ausgebildet ist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen, die ein C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketen und 1 bis 10 Gew.-% eines polymeren Schutzkolloids enthalten, wenn sie als Schutzkolloid

(a) Copolymerisate aus

- (1) N-Vinylpyrrolidon und
- (2) mindestens einem quaternierten N-Vinylimidazol der Formel



in der

R, R¹, R² = H, C₁- bis C₄-Alkyl oder Phenyl,
 R³ = H, C₁- bis C₁₈-Alkyl oder Benzyl und
 X[⊖] ein Anion ist,

wobei die Copolymerisate die Monomeren (1) und (2) im Mol-verhältnis 80 : 20 bis 5 : 95 einpolymerisiert enthalten und einen K-Wert von mindestens 20 (bestimmt nach H. Fikentscher in 0,5 m wäßriger Kochsalzlösung bei einer Polymerkonzentration von 0,1 Gew.-% und einer Temperatur von 25°C) haben,

(b) Kondensationsprodukte, die durch

- (1) teilweise Amidierung von Polyethylenimininen mit Monocarbonsäuren und

4

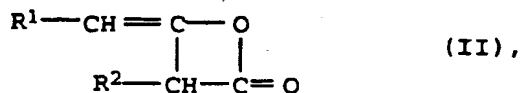
(2) Kondensation der teilweise amidierten Polyethylenimine mit mindestens bifunktionellen Vernetzern, die als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Glycidyl-, Aziridin- oder Isocyanat-Einheit oder ein Halogenatom aufweisen,

zu vernetzten, amidierten Polyethyleniminen, die in 20 Gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von mindestens 100 mPas haben,

oder Mischungen aus (a) und (b) enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung der wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen als Masseleimungsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton sowie zur Hydrophobierung von Cellulosefasern.

Für die Herstellung der wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen kommen beispielsweise C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketene oder Mischungen von solchen Alkyldiketene in Betracht. Alkyldiketene sind bekannt und im Handel erhältlich. Sie werden beispielsweise aus den entsprechenden Carbonsäurechloriden durch Abspaltung von Chlorwasserstoff mit tertiären Aminen hergestellt. Die Fettalkyldiketene können beispielsweise mit Hilfe folgender Formel charakterisiert werden:



in der R¹, R² gleiche oder verschiedene C₁₄- bis C₂₂-Alkylgruppen bedeuten.

Geeignete Fettalkyldiketene sind beispielsweise Tetradecyldiketen, Hexadecyldiketen, Octadecyldiketen, Eikosyldiketen, Dokosyldiketen, Palmitoyldiketen, Stearyldiketen und Behenyldiketen. Beispiele für Verbindungen der Formel II, in der die Substituenten R¹ und R² eine unterschiedliche Bedeutung haben, sind beispielsweise Stearylpalmitoyldiketen, Behenylstearyldiketen, Behenyloleyldiketen oder Palmitylbehenyldiketen. Von den Verbindungen der Formel II verwendet man vorzugsweise Stearyldiketen, Palmitoyldiketen oder Mischungen aus Stearyldiketen und Palmitoyldiketen. Die Diketene sind in Konzentrationen von 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% in den wäßrigen Emulsionen enthalten. Besonders bevorzugt sind solche wäßrigen Alkyldiketenemulsionen, die Konzen-

trationen in dem Bereich von 10 bis 20 Gew.-% eines C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketens aufweisen.

Dialkyldiketene werden in Gegenwart der oben angegebenen Schutz-
5 kolloide (a) und/oder (b) in Wasser emulgiert. Als Schutzkolloid (a) kommen Copolymerisate aus N-Vinylpyrrolidon und mindestens einem quaterniertem N-Vinylimidazol der oben angegebenen Formel I in Betracht. In der Formel I kann das Anion beispielsweise ein Halogenion, ein Alkylsulfation oder auch der Rest einer anorgani-
10 schen oder organischen Säure sein. Beispiele für quaternierte 1-Vinyl-Imidazole der Formel I sind mit C₁- bis C₁₈-Alkylhalogeniden quaternisiertes 1-Vinylimidazol, Salze von 1-Imidazol mit Mineralsäuren wie Schwefelsäure oder Salzsäure mit C₁- bis C₁₈-Alkylhalogeniden quaternisiertes 2-Methyl-1-vinylimidazol,
15 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Benzyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Ethyl-1-vinylimidazoliummetholsulfat und 2-Methyl-1-vinylimidazoliummethosulfat. Die Copolymerisate des N-Vinylpyrrolidons können auch mehrere verschiedene quaternierte N-Vinylimidazole einpolymerisiert enthalten, z.B. 1-Vinyl-
20 imidazoliumchlorid und 2-Methyl-1-vinylimidazoliummethosulfat.

Vorzugsweise verwendet man Copolymerisate aus N-Vinylpyrrolidon und mit Methylchlorid quaterniertem Vinylimidazol und Copolymeri-
sate aus N-Vinylpyrrolidon und mit Methylchlorid quaterniertem
25 2-Methyl-1-vinylimidazol.

Die Copolymerisate enthalten vorzugsweise 80 bis 5 Mol-% N-Vinylpyrrolidon und 20 bis 95 Mol-% eines quaternierten Vinylimidazols der Formel I. Der K-Wert der Copolymerisate beträgt mindestens 20
30 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 40 bis 80. Die K-Werte werden nach H. Fikentscher in 0,5 m wäßriger Kochsalzlösung bei einer Polymerkonzentration von 0,1 Gew.-% und einer Temperatur von 25°C bestimmt.

35 Als Schutzkolloid (b) kommen die Kondensationsprodukte in Betracht, die in der eingangs zitierten WO-A 94/12560 beschrieben sind. Es handelt sich hierbei um amidierte Polyalkylenpolyamine oder um deren Vernetzungsprodukte. Von den amidierten Polyalkylenpolyaminen werden amidierte Polyethylenimine bevorzugt.
40 Sie werden beispielsweise durch eine 2-stufige Umsetzung hergestellt, wobei man in der ersten Stufe der Umsetzung Polyethylenimine mit Monocarbonsäuren teilweise amidiert. Bei der Amidierung werden beispielsweise Monocarbonsäuren eingesetzt, die 1 bis 28, vorzugsweise 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten. Die Monocarbonsäuren können gesättigt sein oder auch eine oder gegebenenfalls
45 mehrere ethylenisch ungesättigte nichtkonjugierte Doppelbindungen aufweisen. Geeignete Carbonsäuren sind beispielsweise Ameisensäure-

- säure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Caprinsäure, 2-Ethylhexansäure, Benzoesäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Arachidinsäure, Erucasäure, Behensäure, Valeriansäure, Decansäure, Önanthensäure,
- 5 Caprylsäure sowie Fettsäuregemische, die beispielsweise aus in der Natur vorkommenden Fettsäureester gewonnen werden, z.B. aus Kokosfett, Talg, Sojaöl, Leinöl, Rapsöl und Mischöl. Zur Herstellung der amidierten Polyethylenimine kann man beispielsweise auch Alkyldiketene einsetzen, z.B. Stearyldiketen, Palmityldiketen,
- 10 Lauryldiketen, Oleyldiketen, Behenyldiketen oder Gemische der genannten Diketene. Die Polyethylenimine werden im Verfahrensschritt (1) teilweise amidiert, so daß beispielsweise 0,1 bis 90, vorzugsweise 1 bis 30 % der amidierbaren Stickstoffatome der Polyethylenimine als Amidgruppe vorliegen. Bei der Amidierung
- 15 tritt keine Verknüpfung von Polyethyleniminmolekülen ein. Eine solche Verknüpfung wird erst bei der gegebenenfalls erfolgenden Umsetzung der teilweise amidierten Polyethylenimine mit mindestens bifunktionellen Vernetzern erreicht.
- 20 Geeignete Vernetzer sind beispielsweise Epihalogenhydrine, insbesondere Epichlorhydrin, sowie α,ω -Bis-(chlorhydrin)polyalkylenglykoether und die daraus durch Behandlung mit Basen erhältlichen α,ω -Bis(epoxyde) von Polyalkylenglykoethern. Die Chlorhydrinether werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man Po-
- 25 lyalkylenglykole im Molverhältnis 1 zu mindestens 2 bis 5 mit Epichlorhydrin umsetzt. Geeignete Polyalkylenglykole sind beispielsweise Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und Polybutylenglykole sowie Blockcopolymerisate von C_2 - bis C_4 -Alkylenoxyden. Die mittleren Molmassen (M_w) der Polyalkylenglykole betragen z.B.
- 30 200 bis 6000 und liegen vorzugsweise in dem Bereich von 300 bis 2000 g/mol. α,ω -Bis(chlorhydrin)polyalkylenglykoether dieser Art werden beispielsweise in der zum Stand der Technik angegebenen DE-C-2 434 816 beschrieben. Wie darin ebenfalls angegeben ist, entstehen aus den Dichlorhydrinethern durch Behandlung mit Basen
- 35 die entsprechenden Bisglycidylether. Außerdem eignen sich als Vernetzer α,ω -Dichlorpolyalkylenglykole, die beispielsweise als Vernetzer aus der EP-B-0 025 515 bekannt sind. Andere geeignete Vernetzer sind α,ω - oder vicinale Dichloralkane, beispielsweise 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorpropan, 1,3-Dichlorpropan,
- 40 1,4-Dichlorbutan und 1,6-Dichlorhexan. Beispiele für weitere Vernetzer sind die Umsetzungsprodukte von mindestens dreiwertigen Alkoholen mit Epichlorhydrin zu Reaktionsprodukten, die mindestens zwei Chlorhydrin-Einheiten aufweisen, z.B. verwendet man als mehrwertige Alkohole Glycerin, ethoxilierte oder propoxi-
- 45 lierte Glycerine, Polyglycerine mit 2 bis 15 Glycerin-Einheiten im Molekül sowie gegebenenfalls ethoxilierte und/oder propoxilierte Polyglycerine. Vernetzer dieser Art sind beispielsweise

aus der oben angegebenen DE-C-2 916 356 bekannt. Außerdem eignen sich Vernetzer, die blockierte Isocyanat-Gruppen enthalten, z.B. Trimethylhexamethylen-diisocyanat blockiert mit 2,2,3,6-Tetramethylpiperidinon-4. Solche Vernetzer sind z.B. bekannt aus 5 DE-A-4 028 285 sowie Aziridin-Einheiten enthaltende Vernetzer auf Basis von Polyethern oder substituierten Kohlenwasserstoffen, z.B. 1,6-Bis-N-aziridinohexan, vgl. US-A-3 977 923. Es ist selbstverständlich auch möglich, Mischungen aus zwei oder mehreren Vernetzern zur Molekulargewichtserhöhung der amidierten Poly- 10 alkylenpolyamine zu verwenden.

Zur Herstellung der bevorzugt als Schutzkolloid (b) zu verwendenden Kondensate setzt man

15 (1) die amidierten Polyalkylenpolyamine mit den

(2) mindestens bifunktionellen Vernetzern im Gewichtsverhältnis (a):(b) von 1:0,001 bis 1:10, vorzugsweise 1:0,01 bis 1:3 um.

20 Die Vernetzung der unter (1) beschriebenen amidierten Polyalkylenpolyamine mit den unter (2) angegebenen Vernetzern erfolgt bei Temperaturen von 0 bis 200, vorzugsweise 50 bis 80°C. Die Reaktion kann in Substanz oder bevorzugt in einem Lösemittel vorgenommen werden. Bevorzugtes Lösemittel ist Wasser. Daneben eignen sich 25 auch Alkohole, z.B. C₁- bis C₁₂-Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol und Butanol sowie Ether, z.B. Polyethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Mischungen dieser Lösemittel mit sich selbst oder (und) Wasser. Die Umsetzung der Komponenten (1) und (2) erfolgt vorzugsweise in wässrigem Medium. 30 Der pH-Wert bei der Umsetzung liegt üblicherweise in dem Bereich von 10 bis 14, vorzugsweise 10 bis 12. Hierzu kann es erforderlich werden, während der Kondensationsreaktion eine Base oder ein Gemisch von Basen zuzusetzen. Geeignete Basen sind beispielsweise Natronlauge, Kalilauge, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, tertiäre 35 Amine, z.B. Triethylamin, Triethanolamin oder Tri-n-propylamin. Vorzugsweise verwendet man als Base Natriumhydroxid. Die Kondensation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Um besonders hochmolekulare Kondensationsprodukte herzustellen, setzt man beispielsweise relativ hochmolekulare Poly- 40 ethylenimine, z.B. solche mit mittleren Molmassen (M_w) von 1000 bis 10000 mit Bis-Chlorhydrinethern von Polyalkylenglykolen eines Molekulargewichts von 300 bis 6000, vorzugsweise 800 bis 1500, um. Sehr hochmolekulare Kondensationsprodukte entstehen beispielsweise auch bei der Kondensation von partiell amidierten 45 Polyethylenimininen eines Molekulargewichts von mindestens 500000 mit Epichlorhydrin.

Besonders bevorzugt sind Kondensationsprodukte, die durch

- (1) teilweise Amidierung von Polyethylenimininen mit 10 bis 50000 Ethylenimin-Einheiten mit Monocarbonsäuren und
- 5 (2) Kondensation der teilweise amidierten Polyethylenimine mit Epichlorhydrin, α,ω -Bis(chlorhydrin)polyalkylenglykoethern, α,ω -Bis(glycidyl)ethern von Polyalkylenglykolen, α,ω -Dichlorpolyalkylenglykolen, α,ω - oder vicinalen Dichloralkanen oder
- 10 deren Mischungen

im Gewichtsverhältnis (1) : (2) von 1 : 0,01 bis 1 : 3 erhältlich sind. Für die Amidierung der Polyethylenimine setzt man vorzugsweise Essigsäure, Propionsäure, Valeriansäure, Decansäure,

15 Benzoessäure, Önanthensäure, Caprylsäure oder Distearyldiketen ein.

Die Schutzkolloide (a) und (b) werden beispielsweise in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf Alkyldiketen eingesetzt. Die Herstellung der wäßrigen Alkyldiketendispersionen erfolgt in an

20 sich bekannter Weise in den dafür gebräuchlichen Apparaturen durch Emulgieren der hydrophoben Bestandteile in einer wäßrigen Lösung der Schutzkolloide. Geeignete Apparaturen sind beispielsweise Homogenisatoren, die nach dem Hochdruckentspannungsprinzip arbeiten, z.B. LAB 100 der Firma APV Gaulin.

25 Im allgemeinen verfährt man dabei so, daß man das feste Alkyldiketen aufschmilzt, zu einer auf 80 bis 85°C erwärmten wäßrigen Lösung der Schutzkolloide (a) und/oder (b) zugefügt und die Mischung unter Einwirkung von Scherkräften homogenisiert. Die

30 wäßrige Lösung der Schutzkolloide wird vorzugsweise auf einen pH-Wert unterhalb von 7, z.B. auf pH 3,5 eingestellt. Nach dem Homogenisieren wird die erhaltene Emulsion auf Umgebungstemperatur abgekühlt, so daß feste Teilchen von Alkyldiketen in Form einer Dispersion in Wasser vorliegen. Der pH-Wert der Alkyldiketen-

35 Dispersionen liegt danach beispielsweise in dem Bereich von 2 bis 4,5. Die wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen enthalten beispielsweise 6 bis 30, vorzugsweise 10 bis 20 eines C_{14} - bis C_{22} -Alkyldiketens und 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 3 eines Schutzkolloids (a) und/oder (b).

40 Bei der Herstellung der Alkyldiketen-Dispersion können die üblicherweise bei der Herstellung solcher Dispersionen eingesetzte Hilfsstoffe mitverwendet werden, z.B. gebräuchliche Schutzkolloide wie kationische Stärke, Sorbitanester, anionische oder

45 nichtionische Emulgiermittel, Naphthalin-Formaldehyd-Sulfonsäure-Kondensate und Carbonsäuren. Diese Hilfsstoffe, die üblicherweise in Alkyldiketen-Dispersionen anwesend sind, werden in den

erfindungsgemäßen Dispersionen lediglich in solchen Mengen eingesetzt, daß die Stabilität der Dispersion dadurch nicht nachteilig beeinflußt wird.

- 5 Die erfindungsgemäßen wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen besitzen gegenüber den bekannten stärkehaltigen Alkyldiketen-Dispersionen besondere Vorteile bezüglich der Lagerstabilität und Scherstabilität. Sie haben außerdem den Vorteil, daß die mit den erfindungsgemäßen Alkyldiketendispersionen geleimten Papiere un-
- 10 mittelbar nach der Herstellung schon fast die volle Leimungswirkung aufweisen und praktisch keine Reifezeit mehr benötigen, wie es bei den bekannten Alkyldiketendispersionen der Fall ist. Eine schnelle Leimungsentwicklung ist vor allem für Papiermaschinen mit integriertem Streichaggregat wichtig, weil vor dem Auftrag
- 15 der Papierstreichmasse eine Sofortleimung des Papiers notwendig ist. Die erfindungsgemäßen wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen werden als Masseleimungsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton sowie zur Hydrophobierung von Cellulosefasern verwendet. Gegenüber den bekannten Alkyldiketen-Dispersionen wei-
- 20 sen die erfindungsgemäßen wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen eine fast quantitative Retention an den Papierfasern auf. Sie besitzen außerdem eine hervorragende Leimungswirkung auch in solchen Papierstoffen, die erhebliche Anteile an Störstoffen enthalten. Solche Störstoffe stammen zum Teil aus wiederverwendetem Altpa-
- 25 pier.

- Die erfindungsgemäßen Alkyldiketen-Dispersionen können zur Herstellung sämtlicher Papier-, Pappe- und Kartonqualitäten eingesetzt werden, z.B. Liner, Papiere für den Hochdruck/Offset-Druck,
- 30 sogenannte mittelfeine Schreib- und Druckpapiere, Naturtiefdruckpapiere und auch leichtgewichtige Streichrohpapiere. Zur Herstellung solcher Papiere wendet man als Hauptrohstoffkomponente Sulfite- und Sulfatzellstoff, die jeweils kurz- bzw. langfaserig sein können, Holzschliff, thermomechanischen Stoff (TMP), chemo-ther-
- 35 momechanischen Stoff (CTMP) und Druckschliff (PGW). Man kann auch verschiedene Altpapierqualitäten einsetzen, und zwar allein oder in Mischung mit einer oder mehreren der vorstehend genannten Rohstoffkomponenten. Als Rohstoffe für die Herstellung der Pulpe kommt auch Zellstoff und Holzstoff in Betracht, der in den so-
- 40 genannten integrierten Fabriken in mehr oder weniger feuchter Form direkt ohne vorherige Eindickung bzw. Trocknung weiter zu Papier verarbeitet wird und aufgrund der nicht vollständig entfernten Verunreinigungen vom Aufschluß her noch Stoffe enthält, die den üblichen Papierherstellprozeß stark stören. Die wäßrigen Alkyldi-
- 45 keten-Dispersionen können als Masseleimungsmittel sowohl bei der Herstellung von füllstofffreien als auch von füllstoffhaltigen Papieren eingesetzt werden. Der Füllstoffgehalt im Papier kann

bis zu max. 30 Gew.-% betragen und liegt, falls füllstoffhaltige Papiere hergestellt werden, vorzugsweise in dem Bereich von 5 bis 25 Gew.-% Füllstoff. Geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Clay, Kaolin, Kreide, Talkum, Titandioxid, Kalziumsulfat, Bariumsulfat, Aluminiumoxid, Satinweiß oder Mischungen der genannten Füllstoffe.

Die Prozentangaben in den Beispielen sind Gew.-%, die Teile bedeuten Gewichtsteile. Die K-Werte der Polymerisate wurden

- 10 H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58-64 und 71-74 (1932) in 0,5 m wäßriger Kochsalzlösung bei einer Polymerkonzentration von 0,1 Gew.-% und einer Temperatur von 25°C bestimmt.

Beispiel 1

15

- 215 g eines wasserfreien Polyethylenimins, das 460 Ethylenimineinheiten enthält, wird mit 6,1 g Benzoesäure bei Temperaturen in dem Bereich von 150 bis 180°C innerhalb von 10 Stunden zur Reaktion gebracht. Danach wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und in 20 Wasser aufgenommen. Man stellt eine 2 %ige wäßrige Lösung des mit Benzoesäure amidierten Polyethylenimins her, erhitzt die Lösung auf 80°C und stellt durch Zugabe von Essigsäure den pH-Wert auf 4 ein. Zu dieser Lösung gibt man eine Stearyldiketenschmelze, so daß der Stearyldiketengehalt der fertigen Dispersion 10 % beträgt 25 und homogenisiert die Mischung durch Einwirkung hoher Scherkräfte in einem Homogenisator. Als Homogenisator wurde ein Gerät der Firma APV Gaulin verwendet. Nach 2 Durchläufen wird die erhaltene wäßrige Stearyldiketendispersion innerhalb von ca. 2 Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt.

30

Beispiel 2

- 172 g eines wasserfreien Polyethylenimins, das 500 Ethylenimineinheiten enthält, wird mit 48,2 g Decansäure gemischt und 35 10 Stunden auf eine Temperatur in dem Bereich von 150 bis 180°C erhitzt. Man erhält ein mit Decansäure partiell amidiertes Polyethylenimin. Man stellt daraus eine 2 %ige wäßrige Lösung her. 1275 g der 2 %igen Lösung des mit Decansäure partiell amidierten Polyethylenimins werden auf eine Temperatur auf 80°C erwärmt. Man 40 gibt anschließend soviel Essigsäure zu, bis der pH-Wert der Lösung 4 beträgt. Man gibt dann soviel einer Stearyldiketen-Schmelze zu der Lösung, daß der Stearyldiketen-Gehalt der Mischung 15 % beträgt. Die heiße Mischung wird in dem in Beispiel 1 beschriebenen Homogenisator durch Einwirkung hoher Scher- 45 kräfte zu einer Stearyldiketen-Dispersion verarbeitet. Nach

11

2 Durchlaufen wird die Stearyldiketen-Dispersion innerhalb von
1 Minute auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiel 3

5

220 g eines wasserfreien Polyethylenimins, das 35 Ethylenimineinheiten enthält, wird mit 38 g Propionsäure bei Temperaturen in dem Bereich von 150 bis 180°C innerhalb von 24 Stunden partiell amidiert. Danach kühlt man das Reaktionsgemisch ab, nimmt es in
10 Wasser auf und verarbeitet es so zu einer Lösung mit einem Feststoffgehalt von 25 %.

1350 g einer 2,5 %igen wäßrigen Lösung des mit Propionsäure partiell amidierten Polyethylenimins werden auf eine Temperatur von
15 80°C erwärmt. Man gibt soviel Essigsäure zu, bis der pH-Wert der Lösung 4 beträgt. Anschließend fügt man soviel einer Stearyldiketen-Schmelze, die eine Temperatur von 85°C hat, zu der wäßrigen Lösung, daß der Gehalt der Mischung an Stearyldiketen 10 % beträgt. Diese Mischung wird durch Einwirkung hoher Scherkräfte in
20 der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur zu einer wäßrigen Stearyldiketen-Emulsion verarbeitet. Nach zwei Durchläufen kühlt man die erhaltene Emulsion innerhalb von 5 Minuten auf Raumtemperatur ab. Man erhält eine stabile, wäßrige Stearyldiketen-Dispersion.

25

Beispiel 4

172 g eines wasserfreien Polyethylenimins, das 500 Ethylenimineinheiten einpolymerisiert enthält, wird mit 34,2 g Benzoesäure
30 bei Temperaturen in dem Bereich von 150 bis 180°C innerhalb von 8 Stunden umgewälzt. Das Reaktionsgemisch wird danach abgekühlt, in Wasser aufgenommen und auf einen Feststoffgehalt von 24,1 % eingestellt. Man fügt dann 81 ml einer 22%igen wäßrigen Lösung des Bis(chlorhydrin)polyethylenoxids mit 10 Ethylenoxideinheiten
35 zu und erhitzt das Reaktionsgemisch unter fortwährender Kontrolle der Viskosität auf eine Temperatur von 70°C. Sobald das Reaktionsgemisch eine Viskosität von 416 mPas (bestimmt bei 20°C und einer Konzentration von 19,1 %) hat, wird die Vernetzungsreaktion abgebrochen. Das vernetzte, amidierte Polyethylenimin wird anschlie-
40 ßend zu einer 2 %igen wäßrigen Lösung verarbeitet.

1320 g der 2 %igen wäßrigen Lösung des amidierten, vernetzten Polyethylenimins werden auf 80°C erwärmt und durch Zugabe von Essigsäure auf einen pH-Wert von 4 eingestellt. Man gibt dann so-
45 viel einer auf 85°C erwärmten Alkyldiketen-Schmelze hinzu, daß eine Mischung mit einem Gehalt von 12 % Alkyldiketen entsteht. Diese Mischung wird durch Einwirkung hoher Scherkräfte zu einer

12

Dispersion verarbeitet. Nach zwei Durchläufen wird die so erhaltene Dispersion innerhalb von 4 Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt.

5 Beispiel 5

1350 g einer 2,5 %igen wäßrigen Lösung eines Copolymerisats aus 70 % Vinylpyrrolidon und 30 % mit Methylchlorid quaterniertem Vinylimidazol werden auf eine Temperatur von 80°C erwärmt und
10 durch Zugabe von Essigsäure auf einen pH-Wert von 4 eingestellt. Das Copolymerisat hat einen K-Wert von 45 und eine Ladungsdichte von ca. 2 meq/g. Man gibt anschließend soviel einer auf 85°C erwärmten Alkyldiketen-Schmelze zu, daß eine Mischung entsteht, die 10 % Alkyldiketen enthält. Diese Mischung wird anschließend durch
15 Einwirkung hoher Scherkräfte zu einer homogenen Dispersion verarbeitet, indem man sie zweimal durch einen Homogenisator laufen läßt und nach dem letzten Durchlauf innerhalb von 3 Minuten auf Raumtemperatur abkühlt.

20 Beispiel 6

1320 g einer 2 %igen wäßrigen Lösung eines Copolymerisats aus 55 % N-Vinylpyrrolidon und 45 % von mit Methylchlorid quaterniertem Vinylimidazol werden auf eine Temperatur von 80°C erwärmt und
25 durch Zugabe von Essigsäure auf einen pH-Wert von 4 eingestellt. Das Copolymerisat hat einen K-Wert von 75 und eine Ladungsdichte von ca. 3 meq/g. Zu der wäßrigen Lösung fügt man anschließend soviel einer auf 85°C erwärmten Alkyldiketen-Schmelze, daß eine Mischung entsteht, die 12 % Alkyldiketen enthält. Diese Mischung
30 wird anschließend durch Einwirkung hoher Scherkräfte homogenisiert, indem man sie zweimal durch einen Homogenisator laufen läßt. Nach dem zweiten Durchlauf wird die so erhaltene feinteilige Dispersion innerhalb von 5 Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt.

35

Beispiel 7

258 g eines wasserfreien Polyethylenimins, das 420 Ethylenimineinheiten enthält, wird mit 43,7 g Valeriansäure gemischt und
40 8 Stunden auf Temperaturen von 150 bis 180°C erhitzt, wobei man fortlaufend Wasser aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt in Wasser aufgenommen und der Feststoffgehalt der Lösung auf 25 % eingestellt. Man gibt dann 75 g einer 22%igen wäßrigen Lösung eines Bis(chlorhydrin)polyethylenoxids mit 10 Ethylenoxideinheiten zu und erhitzt das Re-

13

aktionsgemisch so lange, bis die Viskosität (gemessen bei 20°C und 21,6 % Konzentration) 790 mPas beträgt.

- Eine 2%ige wäßrige Lösung des oben beschriebenen vernetzten Kondensationsprodukts wird auf 80°C erwärmt und durch Zugabe von Essigsäure auf einen pH-Wert von 4 eingestellt. Man gibt dann soviel einer Stearyldiketen-Schmelze zu der wäßrigen Lösung, daß der Stearyldiketen-Gehalt der Mischung 12 % beträgt. Die Mischung wird dann, wie im Beispiel 1 beschrieben, durch Einwirkung hoher Scherkräfte homogenisiert und innerhalb von 2 Minuten abgekühlt.

- Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Alkyldiketen-Dispersionen als Masseleimungsmittel wurde in den Beispielen 8 und 9 an 2 verschiedenen Stoffmodellen getestet. Man bestimmte die Wasseraufnahme nach Cobb gemäß DIN 53 132 und die Tintenschwimmdauer (Minuten) nach DIN 53 126.

Stoffmodell I

- Auf 100 Teile eines holzfreien Birkensulfatzellstoffs verwendete man 40 Teile Kreide. Die Konzentration an Birkensulfatzellstoff im Papierstoff betrug 1,0 %, bezogen auf trockenen Faserstoff. Der pH-Wert der Stoffsuspension wurde auf 7,0 eingestellt. Die Stoffmischung wurde auf einen Mahlgrad von 35°SR (Schopper-Riegler) gemahlen und mit 0,025 %, bezogen auf trockenen Faserstoff, eines handelsüblichen Retentionsmittels auf Basis eines hochmolekularen Polyacrylamids versetzt.

Stoffmodell II

- Altpapierstoff aus einer Mischung von 50 Teilen Zeitungen und 50 Teilen Kartonabfällen. Der Altpapierstoff wurde lediglich aufgeschlagen, jedoch nicht gemahlen. Die Stoffkonzentration betrug 1,0 %, bezogen auf trockenen Faserstoff. Der pH-Wert des Papierstoffs war 7,0. Man gab 0,025 %, bezogen auf trockenen Faserstoff, eines handelsüblichen Retentionsmittels auf Basis eines hochmolekularen Polyacrylamids zur Stoffsuspension.

Beispiel 8

- Auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner stellte man jeweils unter Verwendung der in Tabelle 1 angegebenen Mengen an Stearyldiketen-Dispersion, die nach Beispiel 3 erhalten wurde, Blätter eines Flächengewichts von 80 g/m² her.

45

14

Die Leimungswirkung wurde nach dem Klimatisieren der Blätter bei 23°C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit 24 Stunden nach der Herstellung gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

- 5 Zum Vergleich wurden Blätter mit einer Flächenmasse von 80 g/m² hergestellt, wobei man die beiden Stoff Suspension I und II einer handelsüblichen Stearyldiketen-Dispersion, die 2 % kationische Stärke als Schutzkolloid enthielt, in den in Tabelle 1 angegebenen Mengen versetzte. Die Blätter wurden anschließend wie oben
10 beschrieben klimatisiert und geprüft. Die gefundenen Leimungswerte sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

| 15 | Bsp. 8 | eingesetztes Stoffmodell | Stearyldiketen, bez. auf trockenen Faserstoff [%] | Papier geleimt mit Stearyldiketen-Dispersion gemäß | | | |
|----|-----------|-----------------------------|---|---|-------------------------------|--------------------------------|-----------------|
| | | | | Beisp. 3 Cobb-Werte | Vergl. [g/m ²] | Beisp. 3 Tintenschwimmdauer | Vergl. [min] |
| 20 | a) | I | 0,07 | 31 | 29 | 6 | 2 |
| | b) | I | 0,085 | 30 | 27 | 26 | 11 |
| | c) | I | 0,1 | 27 | 27 | 60 | 60 |
| 25 | d) | II | 0,1 | 104 | 112 | 0 | 0 |
| | e) | II | 0,15 | 34 | 58 | 23 | 19 |
| | f) | II | 0,2 | 27 | 25 | 47 | 37 |

Beispiel 9

30

- Auf einer Versuchspapiermaschine mit einer Arbeitsbreite von 75 cm wurde bei einer Geschwindigkeit von 80 m/min Papier mit einem Flächengewicht von 80 g/m² hergestellt. Die Stoffzusammensetzung betrug 40 Teile TMP, 30 Teile gebleichter Birkensulfatzellstoff, 30 Teile gebleichter Kiefernulfatzellstoff, 15 Teile
35 Kreide, 0,8 % kaltwasserlösliche Stärke und 0,02 %, bezogen auf trockenen Faserstoff, eines handelsüblichen hochmolekularen Polyacrylamids. Zu dem Papierstoff fügte man die in Tabelle 2 angegebenen steigenden Mengen an 12%iger Stearyldiketen-Dispersion, die
40 nach Beispiel 7 erhalten wurde.

Die Beispiele a) bis g) wurden zum Vergleich mit einer handelsüblichen 12%igen Stearyldiketen-Dispersion wiederholt, die 3 % kationische Stärke als Schutzkolloid enthielt. Proben der Papiere
45 wurden direkt nach der Herstellung und nach 24stündiger Klimati-

15

sierung unter den in Beispiel 8 angegebenen Bedingungen geprüft.
Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

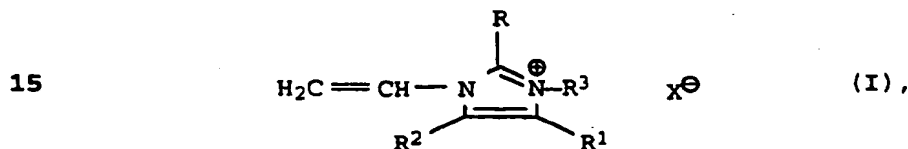
| | | | | | | |
|---|-----------|---|--------------------------------|--------|----------|--------|
| 5 | Bsp. 9 | 12%ige-Stearyldike- ten-Dispersion, bez. auf trockenen Faserstoff [%] | Cobb-Werte [g/m ²] | | | |
| direkt | | | 24 h | | | |
| nach Herstellung des Papiers mit Stearylketen-Dispersion gemäß | | | | | | |
| 10 | | | Beisp. 7 | Vergl. | Beisp. 7 | Vergl. |
| 15 | a) | 0,5 | 53 | 122 | 29 | 95 |
| | b) | 0,75 | 33 | 116 | 23 | 41 |
| | c) | 1,0 | 32 | 103 | 22 | 25 |
| | d) | 1,25 | 27 | 103 | 21 | 23 |
| | e) | 1,5 | 25 | 102 | 20 | 23 |
| | f) | 1,75 | 24 | 90 | 20 | 22 |
| | g) | 2,0 | 26 | 73 | 21 | 21 |

Patentansprüche

1. Wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen, die ein C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketen und 1 bis 10 Gew.-% eines polymeren Schutzkolloids enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Schutzkolloid

(a) Copolymerisate aus

- 10 (1) N-Vinylpyrrolidon und
(2) mindestens einem quaterniertem N-Vinylimidazol der Formel



- in der
20 R, R¹, R² = H, C₁- bis C₄-Alkyl oder Phenyl,
R³ = H, C₁- bis C₁₈-Alkyl oder Benzyl und
X[⊖] ein Anion ist,

- wobei die Copolymerisate die Monomeren (1) und (2) im
25 Molverhältnis 80 : 20 bis 5 : 95 einpolymerisiert enthalten und einen K-Wert von mindestens 20 (bestimmt nach H. Fikentscher in 0,5 m wäßriger Kochsalzlösung bei einer Polymerkonzentration von 0,1 Gew.-% und einer Temperatur von 25°C) haben,

30

(b) Kondensationsprodukte, die durch

- (1) teilweise Amidierung von Polyethyleniminen mit Monocarbonsäuren und
35 (2) Kondensation der teilweise amidierten Polyethylenimine mit mindestens bifunktionellen Vernetzern, die als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Glycidyl-, Aziridin- oder Isocyanat-Einheit oder ein Halogenatom aufweisen, zu vernetzten, amidierten
40 Polyethylenimininen, die in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von mindestens 100 mPas haben,

- 45 oder Mischungen aus (a) und (b) enthalten.

17

2. Wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Schutzkolloid (a) Copolymerisate aus
- 5 (1) N-Vinylpyrrolidon und
(2) quaterniertem N-Vinylimidazol oder quaterniertem 2-Methyl-1-vinylimidazol enthalten.
3. Wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Schutzkolloid (b) Kondensations-
10 produkte enthalten, die durch
- (1) teilweise Amidierung von Polyethylenimininen mit 10 bis 50000 Ethylenimin-Einheiten mit Monocarbonsäuren und gegebenenfalls
15 (2) Kondensation der teilweise amidierten Polyethylenimine mit Epichlorhydrin, α,ω -Bis(chlorhydrin)polyalkylenglykoethern, α,ω -Bis(glycidyl)ethern von Polyalkylenglykolen, α,ω -Dichlorpolyalkylenglykolen, α,ω - oder vicinalen Dichloralkanen oder deren Mischungen im Gewichtsverhältnis (1) : (2) von 1 : 0,01 bis 1 : 3 erhältlich sind.
- 20 4. Verwendung der wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 3 als Masseleimungsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton sowie zur Hydrophobierung von Cellulosefasern.

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/EP 96/00500

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 D21H17/72 //D21H17:17,17:45,17:54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | DE,A,25 14 128 (BASF AG) 14 October 1976 cited in the application see claims 1,2 | 1,4 |
| A | DE,A,33 16 179 (BASF AG) 8 November 1984 cited in the application see claim 1 | 1,4 |
| A | EP,A,0 437 764 (BASF AG) 24 July 1991 cited in the application see page 3 - page 4 | 1,4 |
| A | WO,A,94 12560 (BASF AG ;SCHERR GUENTER (DE); REUTHER WOLFGANG (DE); LORENCAK PRIM) 9 June 1994 cited in the application see claims 1-6 | 1,3 |
| | --- -/- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 April 1996

Date of mailing of the international search report

07.06.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Nestby, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/00500

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | EP,A,0 043 463 (BASF AG) 13 January 1982 see claims 1-3 --- | 1,2 |
| A | EP,A,0 146 000 (BASF AG) 26 June 1985 see page 1, line 1 - page 4, line 11 --- | 1,2 |
| A | DATABASE WPI Section Ch, Week 8643 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 86-281065 & JP,A,61 204 034 (KAO CORP) , 10 September 1986 see abstract ----- | 1,2,4 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No

PCT/EP 96/00500

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE-A-2514128 | 14-10-76 | NONE | |
| DE-A-3316179 | 08-11-84 | NONE | |
| EP-A-0437764 | 24-07-91 | DE-A- 4001237 | 25-07-91 |
| | | AU-B- 627975 | 03-09-92 |
| | | AU-B- 6940491 | 25-07-91 |
| | | CA-A- 2034355 | 19-07-91 |
| | | ES-T- 2057347 | 16-10-94 |
| | | JP-A- 5038427 | 19-02-93 |
| | | NO-C- 173863 | 16-02-94 |
| | | US-A- 5154763 | 13-10-92 |
| WO-A-9412560 | 09-06-94 | DE-A- 4240110 | 01-06-94 |
| | | CA-A- 2150112 | 09-06-94 |
| | | EP-A- 0670858 | 13-09-95 |
| | | FI-A- 952583 | 26-05-95 |
| EP-A-0043463 | 13-01-82 | DE-A- 3025609 | 11-02-82 |
| | | AT-T- 4905 | 15-10-83 |
| | | JP-A- 57044650 | 13-03-82 |
| | | US-A- 4413071 | 01-11-83 |
| EP-A-0146000 | 26-06-85 | DE-A- 3343105 | 05-06-85 |
| | | CA-A- 1239507 | 26-07-88 |
| | | JP-A- 60134098 | 17-07-85 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/00500

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 D21H17/72 //D21H17:17,17:45,17:54

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | DE,A,25 14 128 (BASF AG) 14.Oktober 1976 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,2 --- | 1,4 |
| A | DE,A,33 16 179 (BASF AG) 8.November 1984 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1 --- | 1,4 |
| A | EP,A,0 437 764 (BASF AG) 24.Juli 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3 - Seite 4 --- | 1,4 |
| A | WO,A,94 12560 (BASF AG ;SCHERR GUENTER (DE); REUTHER WOLFGANG (DE); LORENCAK PRIM) 9.Juni 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-6 --- | 1,3 |
| -/-- | | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - * "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
 - * "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 - * "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - * "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 - * "Δ" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24.April 1996

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

- 7.06.96

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Nestby, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int.ionales Aktenzeichen
PCT/EP 96/00500

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|--------------------|
| A | EP,A,0 043 463 (BASF AG) 13.Januar 1982 siehe Ansprüche 1-3 ---- | 1,2 |
| A | EP,A,0 146 000 (BASF AG) 26.Juni 1985 siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 11 ---- | 1,2 |
| A | DATABASE WPI Section Ch, Week 8643 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 86-281065 & JP,A,61 204 034 (KAO CORP) , 10.September 1986 siehe Zusammenfassung ----- | 1,2,4 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In. .bonales Aktenzeichen

PCT/EP 96/00500

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE-A-2514128 | 14-10-76 | KEINE | |
| DE-A-3316179 | 08-11-84 | KEINE | |
| EP-A-0437764 | 24-07-91 | DE-A- 4001237 | 25-07-91 |
| | | AU-B- 627975 | 03-09-92 |
| | | AU-B- 6940491 | 25-07-91 |
| | | CA-A- 2034355 | 19-07-91 |
| | | ES-T- 2057347 | 16-10-94 |
| | | JP-A- 5038427 | 19-02-93 |
| | | NO-C- 173863 | 16-02-94 |
| | | US-A- 5154763 | 13-10-92 |
| WO-A-9412560 | 09-06-94 | DE-A- 4240110 | 01-06-94 |
| | | CA-A- 2150112 | 09-06-94 |
| | | EP-A- 0670858 | 13-09-95 |
| | | FI-A- 952583 | 26-05-95 |
| EP-A-0043463 | 13-01-82 | DE-A- 3025609 | 11-02-82 |
| | | AT-T- 4905 | 15-10-83 |
| | | JP-A- 57044650 | 13-03-82 |
| | | US-A- 4413071 | 01-11-83 |
| EP-A-0146000 | 26-06-85 | DE-A- 3343105 | 05-06-85 |
| | | CA-A- 1239507 | 26-07-88 |
| | | JP-A- 60134098 | 17-07-85 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.